

УДК 661.21

И.М.Оскембеков¹, З.М.Шарипова², Н.С.Бектурганов¹, Е.Мухамадиев²

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: zauresharipova@mail.ru)

Физико-химические свойства механоактивированной серы

Проведена оценка энергии образования новой поверхности механоактивированной серы. Определена зависимость энергии механоактивации серы от измельчения. Выявлена зависимость энергии механоактивации серы от размера частиц. Установлены зависимость стандартной энтальпии образования серы от энергии механоактивации и зависимость стандартной энтропии серы от энергии механоактивации.

Ключевые слова: измельчение, элементная сера, энергия механоактивации, энтальпия, энтропия.

Известно, что при измельчении твердые тела подвергаются механоактивации. Механохимическая активация представляет собой физико-химическое явление, которое заключается в активации твердых частиц измельчаемого материала механическими силами [1]. В результате механоактивации происходит изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств вещества.

Можно оценить эти изменения в случае с кристаллической серой.

В процессе измельчения происходит превращение механической энергии. Данное превращение является энергетическим источником механоактивации. Образующаяся энергия в результате превращения — энергия механоактивации, вызывает:

- инициирование излучения электромагнитных волн;
- разогрев измельчаемого материала;
- стимулирование эмиссии электронов и создание разности потенциалов;
- увеличение свободной поверхности вещества;
- появление упругой и пластической деформации;
- искажение кристаллической решетки измельчаемого материала, что является причиной возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций;
- разрыв каких-либо связей в структуре вещества.

Энергии этих явлений составляют, соответственно, общую энергию механоактивации:

$$E_{\text{м. акт.}} = E_{\text{изл.}} + E_{\text{нагр.}} + E_{\text{эм.}} + E_{\text{пов.}} + E_{\text{деф.}} + E_{\text{иск.}} + E_{\text{св.}}$$

В силу особенностей процессов энергии излучения $E_{\text{изл.}}$, нагрева $E_{\text{нагр.}}$ и эмиссии $E_{\text{эм.}}$ определяют механоактивацию вещества на короткий промежуток времени. Энергии деформации $E_{\text{деф.}}$ и разрыва связей $E_{\text{св.}}$ также имеют временный характер, обусловленный протеканием процессов релаксации деформаций, остаточных напряжений и восстановления связей. Не зависящими от времени являются энергии образования новой поверхности $E_{\text{пов.}}$ и энергия искажения кристаллической решетки $E_{\text{иск.}}$.

Среди названных составляющих энергии механоактивации интерес представляет энергия образования новой поверхности. Ее доля превосходит долю энергии искажения кристаллической решетки, она, в итоге, когда наступает предел измельчения, единственная определяет энергию механоактивации и ее можно рассчитать.

Оценим энергию образования новой поверхности механоактивированной серы.

Структурными элементами кристаллической серы являются восьмиатомные циклические молекулы S_8 [2]. Эти молекулы не распадаются при фазовых превращениях. В газовой фазе кроме циклооктасеры могут присутствовать молекулы с меньшим числом атомов, доля которых растет с увеличением температуры. Вероятно, их образование является результатом распада циклооктасеры.

Процесс измельчения кристаллической серой можно представить протекающим в четыре стадии. На первой стадии происходит разрушение структуры до элементарных составляющих, на второй — восьмиатомные циклические молекулы серы распадаются на четырехатомные, затем из четырехатомных образуются двухатомные молекулы и, наконец, четвертая стадия, когда образуются одноатомные частицы серы.

С учетом стандартной энтальпии образования молекул серы [3] энергия данных превращений относительно одного моля атомарной серы, соответственно, равна 12,736; 21,677; 29,346 и 209,129 кДж. На столько увеличивается энергия механоактивации элементной серы по стадиям измельчения. Изменение энергии механоактивации имеет экспоненциальный характер (рис. 1). Это обуславливает зависимость предела измельчения от максимальной механической силы, создаваемой измельчительным аппаратом, и уменьшение скорости превращений с увеличением времени измельчения.

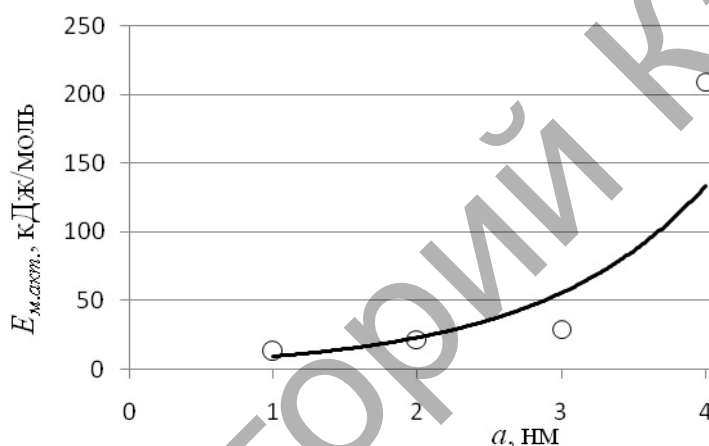


Рисунок 1. Зависимость энергии механоактивации серы от стадии измельчения

Энергия образования единицы поверхности одного моля серы по стадиям измельчения будет определяться отношением

$$E_{\text{пов.}(1, 2, 3, 4)} = E_{Sx}(N_x S_x)^{-1}, \quad (1)$$

где E_{Sx} — энергия образования циклических молекул серы с числом атомов x ($x = 1, 2, 4, 8$); N_x — количество циклических молекул серы с числом атомов x ; S_x — площадь циклической молекулы серы с числом атомов x , равная отношению молярной массы серы M к произведению числа Авогадро N_A и плотности ромбической серы ρ :

$$S_1 = kM^{2/3}(N_A\rho)^{-2/3}, \quad (2)$$

где k — коэффициент, равный 24,0 для восьмиатомных циклических молекул серы, 15,12 — для четырехатомных, 9,52 — для двухатомных и 6,0 — для атомарной серы. Подставляя в уравнения (1, 2) соответствующие значения величин из [4], получим, что энергия образования единицы поверхности одного моля серы на первой стадии измельчения равна 0,081 Дж/м², на второй — 0,109 Дж/м², на третьей — 0,117 Дж/м², на четвертой — 0,664 Дж/м².

Размер частиц дисперсной серы определяет аккумулированную энергию образования новой поверхности. Относительно нее зависимость энергии механоактивации элементной серы от размера частиц a для соответствующих стадий измельчения можно выразить уравнениями

$$E_{\text{м.акт.1}} = 7,514 \cdot 10^{-6}/a, \quad (3)$$

$$E_{\text{м.акт.2}} = 10,158 \cdot 10^{-6}/a, \quad (4)$$

$$E_{\text{м.акт.3}} = 10,917 \cdot 10^{-6}/a, \quad (5)$$

$$E_{\text{м.акт.4}} = 61,693 \cdot 10^{-6}/a. \quad (6)$$

Зависимости (3–6) представлены графически на рисунке 2.

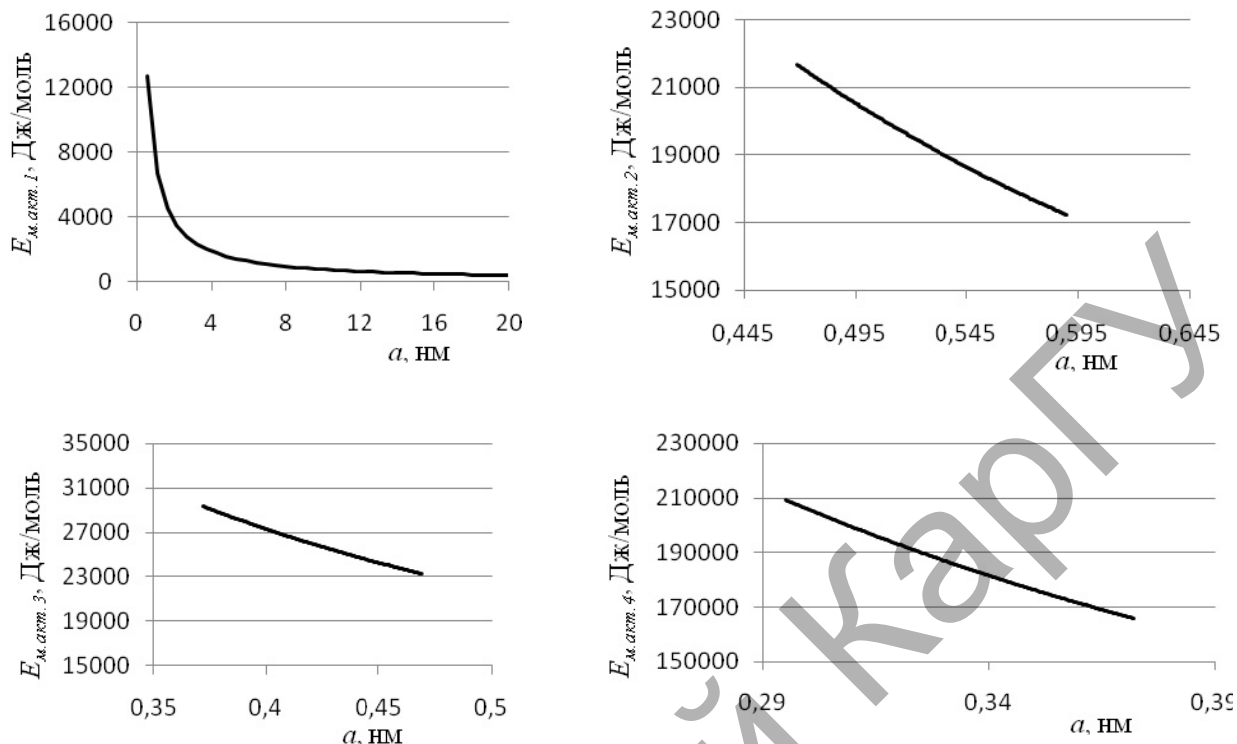


Рисунок 2. Зависимость энергии механоактивации элементарной серы от размера частиц по стадиям измельчения

Общая картина изменения энергии механоактивации в процессе измельчения одного моля элементарной серы представлена на рисунке 3.

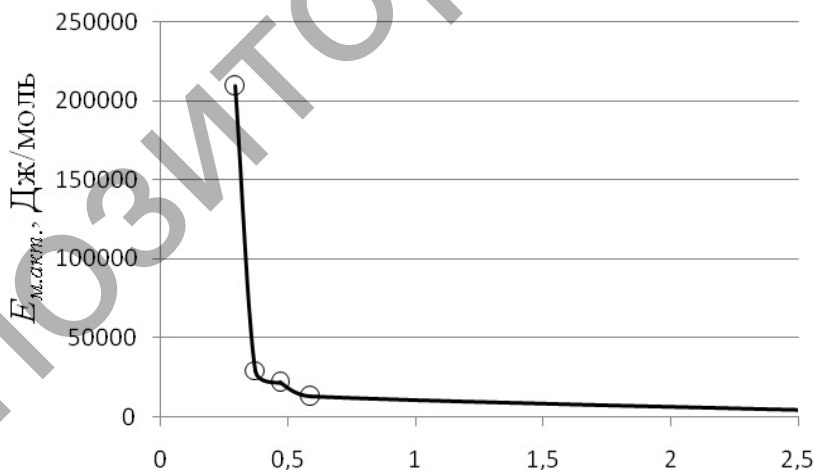


Рисунок 3. Общая зависимость энергии механоактивации элементарной серы от размера частиц

Энергия механоактивации предполагает изменение термодинамических характеристик измельчаемого материала, в частности, происходит увеличение внутренней энергии измельчаемой серы:

$$\Delta U(S_{\text{м.акт.}}) = E_{\text{м.акт.}}$$

Увеличение внутренней энергии определяет увеличение стандартной энтальпии образования элементарной серы:

$$\Delta_f H^0(S_{\text{м.акт.}}) = \Delta_f H^0(S) + E_{\text{м.акт.}}$$

где $\Delta_f H^0(S_{\text{м.акт.}})$ — стандартная энтальпия образования механоактивированной элементарной серы; $\Delta_f H^0(S)$ — стандартная энтальпия образования неактивированной элементарной серы, которая принята равной нулю [3].

Учитывая только энергию образования поверхности, для первой стадии измельчения элементарной серы можно задать зависимость стандартной энтальпии образования от размера частиц a механоактивированной серы по стадиям измельчения в виде

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0_1(S_{\text{м.акт.}}) &= 7,514 \cdot 10^{-6}/a, \text{ Дж/м}, \\ \Delta_f H^0_2(S_{\text{м.акт.}}) &= 12736 + 10,158 \cdot 10^{-6}/a, \\ \Delta_f H^0_3(S_{\text{м.акт.}}) &= 34413 + 10,917 \cdot 10^{-6}/a, \\ \Delta_f H^0_4(S_{\text{м.акт.}}) &= 63759 + 61,693 \cdot 10^{-6}/a.\end{aligned}$$

Изменение внутренней энергии, в свою очередь, предполагает изменение стандартной энтропии механоактивированной элементарной серы:

$$S^0(S_{\text{м.акт.}}) = S^0(S) + E_{\text{м.акт.}}/298,15,$$

где $S^0(S_{\text{м.акт.}})$ — стандартная энтропия механоактивированной элементарной серы; $S^0(S)$ — стандартная энтропия неактивированной элементарной серы, равная 31,923 Дж/(моль К) [3].

Стандартная энтропия механоактивированной серы также зависит от размера частиц:

$$\begin{aligned}S^0_1(S_{\text{м.акт.}}) &= 31,92 + 1,39 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_2(S_{\text{м.акт.}}) &= 55,49 + 1,24 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_3(S_{\text{м.акт.}}) &= 81,95 + 1,19 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_4(S_{\text{м.акт.}}) &= 114,01 + 1,58 \cdot 10^{-8}/a.\end{aligned}$$

Таким образом, допуская, что элементарная сера в процессе измельчения подвержена влиянию механоактивации, расчетным методом можно прогнозировать физико-химические свойства механоактивированной серы.

Список литературы

- 1 Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. — М.: Недра, 1988. — 208 с.
- 2 Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д.Третьякова. — М.: Академия, 2004. — 368 с.
- 3 Термические константы веществ: Справ. / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1966. — Вып. II. — 96 с.
- 4 Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справ. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.

И.М.Өскембеков, З.М.Шәріпова, Н.С.Бектұрғанов, Е.Мұхамәдиев

Механикалық белсендірілген күкірттің физикалық-химиялық қасиеттері

Механикалық белсендірілген күкірттің жаңа бетінің түзілу энергиясы есептелді. Механикалық активтену энергиясының күкірттің ұнтақталуына тәуелділігі анықталды. Механикалық активтену энергиясының күкірт бөлшектері өлшеміне, сондай-ақ күкірт түзілуінің стандартты энтальпиясының механикалық активтену энергиясына және стандартты энтропиясының механикалық активтену энергиясына тәуелділіктері байқалды.

I.M.Oskembekov, Z.M.Sharipova, N.S.Bekturganov, Ye.Mukhamadiyev

Physico-chemical properties of mechanically activated sulfur

The estimation of the energy of formation of mechanically activated sulfur's new surface was carried out. The dependence of the energy of sulfur's mechanical activation from the grinding size was determined. The dependence of the energy of sulfur's mechanical activation from particle size was determined. The dependence of the standard enthalpy of formation of sulfur from the mechanical activation energy was determined. The dependence of the standard entropy of formation of sulfur from the mechanical activation energy was determined.

References

- 1 Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhirnov E.N. *Activation of minerals by grinding*, Moscow: Nedra, 1988, 208 p.
- 2 *Inorganic chemistry* / Ed. by Y.D.Tretyakov, M.: Academia, 2004, 368 p.
- 3 *Thermal constants of substances* / Ed. by V.P.Glushko, Moscow: Nauka, 1966, 2, 96 p.
- 4 Efimov A.I. and other. *Properties of inorganic compounds*, Leningrad: Khimia, 1983, 392 p.

Репозиторий КАРГУ